

状態図と統計力学の基礎

関西学院大学 理工学部

西谷滋人

1. 概要

連続体をマクロな視点で現象論的に記述する状態図と、ミクロレベルの原子の集団運動から記述する統計力学との間の知識ギャップを埋めるのが本章の目的。ミクロの統計力学エントロピーとマクロの熱力学エントロピーとを結びつけるのが、**ボルツマンの関係式**であり、その基本となる分布は**ギブスの正準集団**である。これから直接導かれる**状態和**を用いて、**アインシュタインモデル**から**振動自由エネルギー**を解析的に求める。さらに、**平衡モンテカルロ法**を用いて、**原子配置モデル**から平衡状態をシミュレーションする様子を示す。平衡モンテカルロ法の動作原理は、**マルコフ過程**と**詳細釣り合いの原理**から導かれる。数式処理ソフト Maple を用いた導出や、平衡モンテカルロ法の実際のプログラム例は拙著 [1] に詳しく記述している。

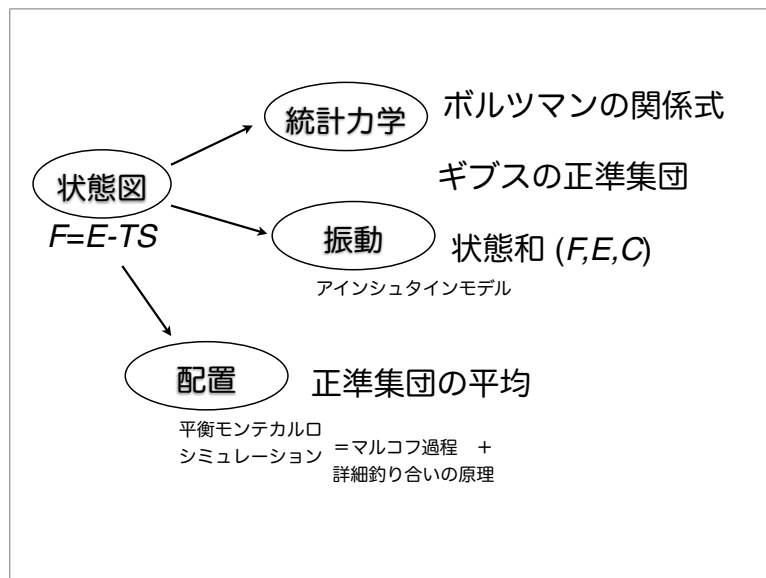


図 1: 本章で扱う統計力学の知識マップ。

2. ボルツマンの関係とギブスの正準集団

2.1. ボルツマンの関係

まず最初にボルツマンの関係を導く。マクロな熱力学で、ピストンの体積を V_1 から V_2 まで変化させた時の**等温 (定エネルギー) エントロピー変化** $\Delta S = S_2 - S_1$ を考えよう。厳密な書き方ではないが、

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

を考える。 Q は熱, T は温度。熱力学の第1法則で, エネルギーは熱と仕事 (W) の和として,

$$dE = dQ - dW$$

ここで, 右辺の $-$ は仕事の向きをどう取るかによる。定エネルギーなので $dE = 0$ とすると

$$dQ = dW = PdV$$

となる。仕事は, 圧力 (P) \times 体積 (V) に変換できる。すると, (1) 式は

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV$$

さらに, 理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ (R は気体定数, n はモル数) を代入して,

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$$

なので, 最終的に

$$S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

を得る。

次に**微視的状态の場合の数**を考える。1つの粒子(分子あるいは原子)が占める体積を v_m としよう。体積 V_1 のなかで, この原子が占める事が可能なサイトの数は

$$w_1 = \frac{V_1}{v_m}$$

である。 N 個の粒子をそれらのサイトに置く時の**場合の数** W_1 は, 十分に体積 (V_1) が大きいとすると単純な数学の問題となって,

$$W_1 = (w_1)^N = \left(\frac{V_1}{v_m} \right)^N$$

となる。体積 V_2 に対しても同様に場合の数は,

$$W_2 = (w_2)^N = \left(\frac{V_2}{v_m} \right)^N$$

となる。この比を取ると,

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{v_m} \right)^N / \left(\frac{V_1}{v_m} \right)^N = \frac{V_2^N / v_m^N}{V_1^N / v_m^N} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N$$

両辺の対数を取って,

$$\ln W_2 - \ln W_1 = N \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

が得られる。ここで, 粒子数 $N = nN_A$, アボガドロ数 N_A , 気体定数 $R = k_B N_A$ なので, (2) 式と等値することで,

$$S = k_B \ln W \quad (4)$$

という**ボルツマンの関係式**が得られる。

2.2. ギブスの正準集団

では、場合の数 W はエネルギーに対してどんな分布となるか。場合の数 W_I で全体のエネルギー E_I の系 I と、同様な系 II とを接触させたとする。これらの間には、

$$\begin{aligned} E_{I+II} &= E_I + E_{II} \\ W_{I+II} &= W_I W_{II} \end{aligned} \quad (5)$$

の関係、つまりエネルギーは加算的であり、場合の数は積となる関係が成り立つはず。これら I, II, I+II の系が同じ分布則に従うためには、

$$W(E) \propto \exp(-E) \quad (6)$$

という形が自然。これが**ギブスの正準集団 (Gibbs' canonical ensemble)**。

2.3. Lagrange 未定係数法による導出

他でも役に立つ数学を使ってギブスの正準集団を導こう。数学の道具としては Lagrange 未定係数法を使う [2]。Lagrange 未定係数法は、ある制約条件の下での関数の極値を求める手法である。図2では、3次元の関数 $z = f(x, y)$ を、制約条件 $g(x, y) = 0$ で極値を求める様子を示している。 $g(x, y) = 0$ を $z = f(x, y)$ に投影した太い実線が極大をとる点を求めようとしている。左パネルの3次元の図を $x - y$ 平面に投影したのが右パネルの図である。この $z = f(x, y)$ を表わす等高線と、 $g(x, y) = 0$ との関係から分かる通り、極大・極小になる点 (x_0, y_0) では、

$$\frac{f_x(x_0, y_0)}{f_y(x_0, y_0)} = \frac{g_x(x_0, y_0)}{g_y(x_0, y_0)} = \lambda \quad (7)$$

が成り立つ。ここで下付きの x, y はそれぞれの方向での偏微分を表わす。また、 λ は極大点での傾きを意味している。

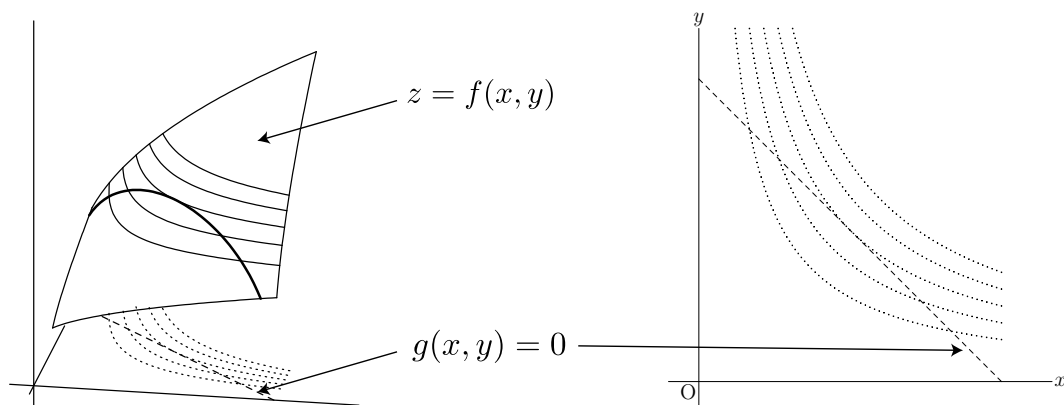


図 2: Lagrange 未定係数法の 3 次元的説明 [2].

これを变形すると

$$\frac{f_x(x_0, y_0)}{g_x(x_0, y_0)} = \frac{f_y(x_0, y_0)}{g_y(x_0, y_0)} = \lambda \quad (8)$$

より

$$f_x(x_0, y_0) - \lambda g_x(x_0, y_0) = 0, \quad f_y(x_0, y_0) - \lambda g_y(x_0, y_0) = 0 \quad (9)$$

これをより一般化して書くと,

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} - \sum_i \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_j} = 0 \quad (10)$$

なる連立方程式を解くことに相当する.

さて, Gibbs の正準集団では, N 個の粒子で構成される系が弱い相互作用で結びついた M_T 個のコピーからなっていると考える. コピーの全個数が固定され, M_T 個のコピー全体ではエネルギーが一定であるとする拘束条件

$$\begin{aligned} M_T - \sum M_i &= 0 \\ E_T - \sum E_i M_i &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

の下で, 場合の数

$$W = \frac{M_T!}{M_1! M_2! \dots} \quad (12)$$

を最大にする $\{M_1, M_2, \dots\}$ の組を求める. この W は扱いが面倒な積の形である. そこで, より扱いが楽な $\ln W$ を最大にすることを考える. $\ln W$ が最大になる $\{M_i\}$ の組はもちろん W も最大になる.

$\ln W$ に Lagrange の未定係数法を適用して, M_i を変数として,

$$F = \ln W + \alpha \left(M_T - \sum M_i \right) + \beta \left(E_T - \sum E_i M_i \right) \quad (13)$$

を定義する. M_i の偏微分

$$\frac{\partial \ln W}{\partial M_i} - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (14)$$

を満足する M_i を求めればよい. ここで N が大きい場合の Stirling の近似式

$$\ln N! \sim N \ln N - N \quad (15)$$

を用いると

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \left(\frac{M_T!}{M_1! M_2! \dots} \right) = \ln M_T! - \sum \ln M_i! \\ &\simeq (M_T \ln M_T - M_T) - \sum (M_i \ln M_i - M_i) \\ &= M_T \ln M_T - \sum M_i \ln M_i \end{aligned} \quad (16)$$

となる. これより

$$\frac{\partial \ln W}{\partial M_j} = - \sum \frac{\partial M_i \ln M_i}{\partial M_j} = - \ln M_j - 1 \sim - \ln M_j \quad (17)$$

が導かれる. これを (14) 式に代入すると

$$- \ln M_i - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (18)$$

がすべての i で成り立つ必要がある. M_i について解くと

$$M_i = \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_i) \quad (19)$$

であり, エネルギーをやり取りする微視的な状態の確率分布は指数関数的であるというギブスの主張と一致する.

3. アインシュタインモデルによる熱振動自由エネルギーの解析解

3.1. 状態和と熱力学量

先ほどの未定係数 α, β は拘束条件 (11) から定めることができる。

$$M_T = \sum M_i = \sum \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_i) = \exp(-\alpha) Z \quad (20)$$

$$\frac{E_T}{M_T} = \frac{\sum E_i M_i}{M_T} = \frac{\sum E_i \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_i)} = \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} \quad (21)$$

ここで規格化定数となる Z

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (22)$$

は、**正準分配関数 (canonical partition function) あるいは状態和 (sum over states)** と呼ばれる。状態和は、統計的に得られた微視的状态の数から熱力学的な値を導く際に、非常に重要である。これは状態和の対数に対する微分が確率付きの集団平均の形をしているからである。

実際に $\ln Z$ の変分を取ると、

$$d \ln Z = \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum \exp(-\beta E_i)} d\beta + \beta \frac{\sum E_i \exp(-\beta E_i) dE_i}{\sum \exp(-\beta E_i)} \quad (23)$$

となる。この第1項の分数部は (21) 式より集団のもつ平均内部エネルギー $U = \frac{E_T}{M_T}$ であり、第2項の分数部はエネルギーの変化であるので外部からの仕事 $d'W$ に相当する [3]。結局 $\ln Z$ の変分は

$$d \ln Z = -U d\beta - \beta d'W \quad (24)$$

となる。ここで仕事の記号 $d'W$ は場合の数 W と違うので注意。一方、マクロな熱力学から定義される Helmholtz の自由エネルギー F は、内部エネルギー U 、エントロピー S 、絶対温度 T として、

$$F = U - TS \quad (25)$$

である。 $F/k_B T$ の全微分をとると

$$\begin{aligned} d \left(\frac{F}{k_B T} \right) &= d \left(\frac{U}{k_B T} \right) - dS \\ &= -\frac{U}{k_B T^2} dT + \frac{1}{k_B T} dU - \frac{1}{k_B} dS \end{aligned} \quad (26)$$

となる。これに熱力学の第1法則 $dU = d'W + TdS$ を代入すれば、

$$d \left(\frac{F}{k_B T} \right) = -\frac{U}{k_B T^2} dT + \frac{d'W}{k_B T} \quad (27)$$

と求められる。この熱力学から導かれた式と、統計力学から得られた (24) 式とを比較すると

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ \beta &= \frac{1}{k_B T} \end{aligned} \quad (28)$$

が得られ、Helmholtz の自由エネルギーは状態和 Z の自然対数から直接求められる。また、Lagrange の未定係数 β が絶対温度の逆数であることがわかる。

内部エネルギー U あるいは平均エネルギー $\langle E \rangle$ は、先ほどの導出の通り、

$$U = -\frac{d \ln Z}{d\beta} = -\frac{d \ln Z}{dT} \frac{dT}{d\beta} \quad (29)$$

β の全微分より

$$d\beta = -\frac{1}{k_B T^2} dT \quad (30)$$

を代入すれば、

$$U = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (31)$$

が得られる。

さらに系のエネルギーのゆらぎの期待値は

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum E_i^2 \exp(-E_i/k_B T) - \left(\frac{1}{Z} \sum E_i \exp(-E_i/k_B T) \right)^2 \end{aligned} \quad (32)$$

である。平均エネルギー \bar{E} の温度微分を計算してみると

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{dT} &= \frac{d}{dT} \frac{\sum E_i \exp(-E_i/k_B T)}{Z} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \frac{1}{Z} \sum E_i^2 \exp(-E_i/k_B T) - \left(\frac{1}{Z} \sum E_i \exp(-E_i/k_B T) \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (33)$$

を得るが、比較すれば分かる通り、

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (34)$$

という関係が成立している。平均エネルギーの温度微分は定積比熱に等しく、エネルギーの揺らぎが比熱を与えていることが示される。(34) 式から分かる通り比熱は必ず正の値を取る。

3.2. 固体の比熱

固体の熱的振る舞いを表す最も単純なモデルである**アインシュタイン (Einstein) モデル**を取り上げる。現実の原子は周りの原子から受ける力によって平衡位置にあり、有限温度ではそのまわりで揺らいでいる。これを見直して、図3のように原子を平衡位置にばねで固定してしまうというのが Einstein モデルである。

N 個の原子が3次元に振動する固体の場合には自由度は $3N$ となり、それぞれのとるエネルギー準位の集合と考えられて、系全体のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (35)$$

で求まる。

振動子間の相互作用はないとしているので、系全体のエネルギーは各振動子のエネルギーの単純な和になっており、分配関数も状態和を各振動子ごとに独立に取れるので、系全体の状態和は

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \left[\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n_i + 1/2\right) \frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right]^{3N} \quad (36)$$

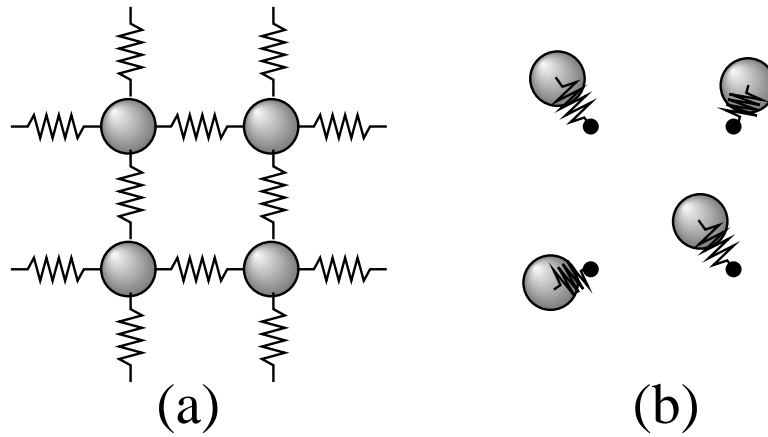


図 3: (a)ばねモデルと (b)Einstein モデル.

となる. ここで等比級数の無限和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (37)$$

を使えば,

$$Z = \left(\frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \right)^{3N} \quad (38)$$

と計算できる. これからヘルムホルツ自由エネルギーは (28) 式に代入して

$$F = -k_B T \ln Z = -3k_B T N \ln \left(\frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \right) \quad (39)$$

で求まる. エネルギー, 比熱なども (31), (34) 式を通じて

$$E = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} = 3N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \quad (40)$$

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\hbar\omega/k_B T)}{(1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T))^2} \quad (41)$$

となる. これらの関数の温度依存性を図 4 に示した.

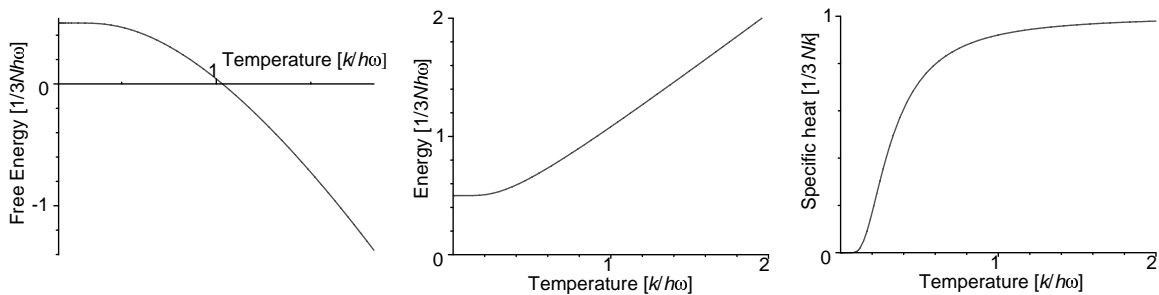


図 4: Einstein モデルに基づく各熱力学関数の温度依存性.

このモデルで高温極限をとると 1 モルあたりの比熱は, Avogadro 数を N_A とすると

$$C_V \simeq 3N_A k_B = 3R \quad (42)$$

となり，古典極限でよく知られた **Dulong-Petit(デュロン・プティ)の法則**を導く．一方，低温極限では比熱は \exp で 0 へ収束しており， T^3 で収束する実験事実と異なる．これは Einstein モデルでは無視されていた振動数の分布を取り入れた Debye(デバイ)モデルによって正しく理論的に導かれている．

4. 平衡モンテカルロによる配置エントロピーの数値シミュレーション

熱統計力学で使われる平衡(あるいは修正)モンテカルロ法は，ありそうな状態を次々と生成しながら平均を取るというつかえる方法である．モンテカルロ配置の原子レベルの挙動を見ることで統計力学が直感的に理解できる．もっとも単純な格子モデルを通して，平衡モンテカルロ法および正準集団を理解する．

4.1. Monte Carlo のコンセプト

平衡統計力学の最終目標は，観測可能な量を，それに対応する微視的な状態関数の平均として求めることである．古典的統計力学では，観測可能な量に対応する位相空間関数 $\text{Obs}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は適切に重みづけされた微視的状态の平均がとられる．正準集団では，状態の重みは $\exp(-E_i/kT)$ と分かっているので，ランダムな”Monte-Carlo”試行によって作られた状態を求め，その重み付き平均をとる操作を重ねることによって，いずれ物性 (Obs) の正準集団平均

$$\langle \text{Obs}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rangle = \frac{\sum \text{Obs}_i \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)} \quad (43)$$

に収束する．

この直接的に平均を求めるサンプリング法は自由度が数個以上の興味のある系では実用的ではない．なぜなら，相空間の多くの部分は無視すべき確率しか持たないからである．ランダムなサンプリングは無駄が多く無謀である．しかし，平均という意味ではこの式の分母にあたる状態の総和が不可欠であり，相空間の全領域を見渡す必要があるように当時の研究者には思われた．

このジレンマを解決するうまい方法が Metropolis らによって提案された [4]．この方法は，配位空間における比較的小さなエネルギー変化 $\Delta E (\simeq kT)$ と $\exp(-\Delta E/kT)$ に比例した状態遷移確率をもとにした，単純で使える方法であり，その平均操作は

$$\langle \text{Obs} \rangle = \frac{\sum \text{Obs}_i}{\sum 1} \quad (44)$$

となり，陽な重みがいらぬ．

モンテカルロ配置の列は，非対称な動きから生成される．ポテンシャルエネルギーを減らすような動きはすべて受け入れられる．ポテンシャルエネルギーを増やすような動きは，確率 $\exp(-\Delta E/kT)$ で受け入れられる．この方法は確率密度が最終的に $\exp(-E/kT)$ に収束することを保証する．その導出は 4.4 節で詳しくみる．

4.2. 巡回セールスマン問題

巡回セールスマン問題を例にモンテカルロシミュレーションのキーとなる，非対称なモンテカルロ配置の列が生成される様子を見よう．**巡回セールスマン (traveling salesman) 問題**は，熱統計力学から少し外れている．これは，ある街から出発していくつかの街を次々とめぐって

元の街に戻ってくる最短の経路を求める問題である。訪れる街の数が少ないときにはすべての経路を数え上げればいいが、数が増えると、その計算時間は指数関数的に増えてしまうと予想される。このような問題はセールスマンだけでなく、コンピュータのCPUの配置や、都市ガスの配管設計などでも出会う。

街の配置が図5(a)のようになっているとしよう。1つの街は2次元座標の特定の位置で表わされ、その並びが厳密な意味での配位空間である。しかし、巡回セールスマン問題を解く場合には、1つ1つの街の細かな位置は問題にならない。あるいは問題が移動の所要時間や料金であるなら、位置座標そのものが意味を失う。問題になるのは、訪れる街の順番だけである。これが巡回セールスマン問題の配位空間となる。

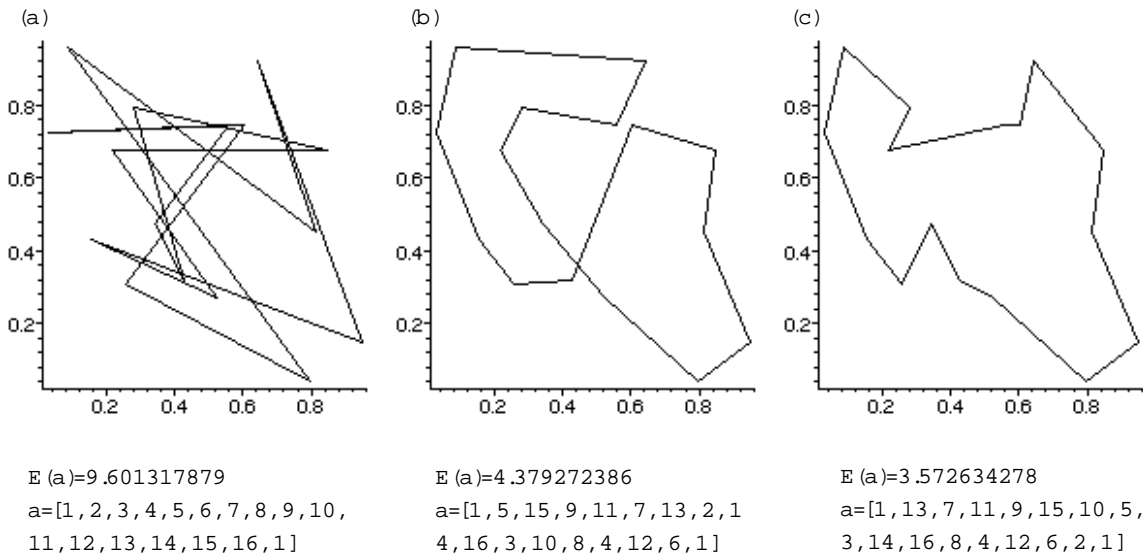


図 5: ランダムに生成した 16 個の街に適用した巡回セールスマン問題の (a) 初期配置, (b) 単純に $E(a)$ が下がった場合だけを採用した結果, および (c) simulated annealing の計算結果。

道順を配位空間とし、距離をエネルギーと見立てることによって、統計力学の手法である Monte Carlo 法によく似た**アニーリング法 (simulated annealing)**で最適化がおこなえる。これは格子欠陥を多く含んだ金属を高温へ上げて欠陥を掃き出し柔らかくする熱処理 (焼きなまし, annealing) からの類推で名付けられた。

巡回セールスマン問題でのポテンシャルエネルギーは対象となる経路の長さの合計,

$$E(\mathbf{a}) = \sum_{i=1..N} \|\mathbf{r}[\mathbf{a}_i] - \mathbf{r}[\mathbf{a}_{i+1}]\| \quad (45)$$

である。ここで \mathbf{a} は巡る街の順番を示している。 \mathbf{r} はそれぞれ街の座標で、 $\|\mathbf{r}\|$ によって距離を求める。初期の配置を

$$\mathbf{a} = [1, 2, 3, \dots, N, 1] \quad (46)$$

として、一定の手順で変更 $\delta\mathbf{a}$ を加える。

アニーリング法のアルゴリズムは以下のとおりである。

1. 配置 \mathbf{a} を仮定し $E(\mathbf{a})$ を求める。
2. \mathbf{a} からすこし違った配置 $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ を作る。

3. $\Delta E = E(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) - E(\mathbf{a})$ を求める.
4. $\Delta E < 0$ なら新たな配置を採用する.
5. $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる.
6. 手順2以下を適当な回数繰り返す.

ここで、 $\Delta E > 0$ なら新たな配置を $\exp(-\Delta E/T)$ の確率で受け入れる操作は、最小値を探すためには時として必要となる坂を駆け登る動きに対応している。

アニーリング法の目的はあくまでも最小値を捜すことであるので、温度から類推される制御パラメータ T を下げ、最小値に近い状態が確率的に高く出現するように系をコントロールする。温度を低くすることによる、エネルギー（経路の総和）の減少の様子を図6(a)に示した。ではこの温度を高く保った場合、そのエネルギーの挙動はどうなるであろうか。

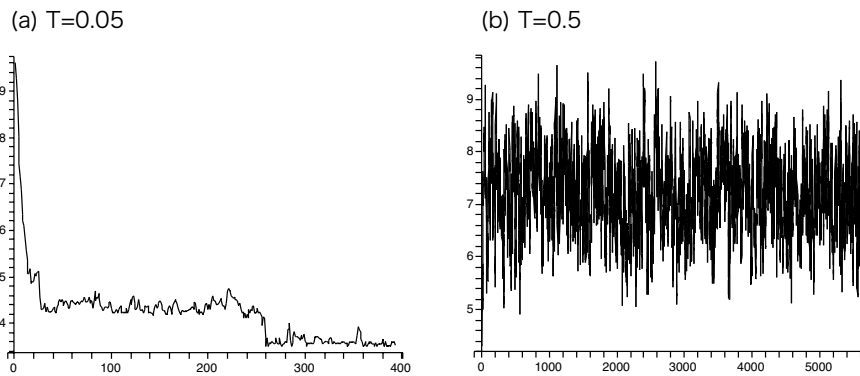


図 6: simulated annealing で制御パラメータ T を (a) 低くした場合、(b) 高く保った場合の経路の総和の挙動。

図6(b)がその挙動である。ある値のまわりでエネルギーが揺らいでいることが分かる。こうして得られた状態は、その温度での平衡状態を記述していることに対応する。より物理的なAB合金のモデルで平衡の様子を見よう。

4.3. AB 合金

図7(a)はAB原子で構成された合金を2次元格子に分布させたモデルである。このような系で、先程のアニーリング法と同様の操作を適用する。初期配置は図7(a)のように2次元格子上にランダムにAB原子を蒔く。エネルギーは図8に示したように近接する4つの原子間の相互作用を E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} としてすべてのボンドについて和をとる。このエネルギーは

$$\Omega = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \quad (47)$$

で定義されるパラメータ Ω によって制御される。 $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$ は二つのサイトの原子種を交換することによって達成する。

温度が低い場合、 Ω の値の違いによってシミュレーションによって得られる AB 原子の分布は大きく変わる。図7(b)のように $\Omega \ll 0$ では $E_{AB} \ll \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ であるので、A 原子はできるだけ B 原子に取り囲まれ、B 原子は A 原子に取り囲まれる傾向を示す。これはあたかも AB という化合物をつくっているようで、このような傾向を示す系を化合物形成系という。一方、図

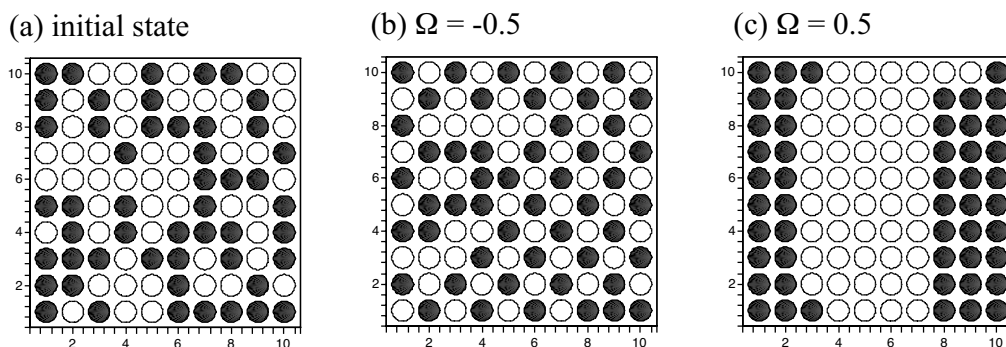


図 7: AB 合金の 2 次元格子モデル. (a) 初期状態, および (b) $\Omega = -0.5$, (c) $\Omega = 0.5$ と設定して, 低温でシミュレーションした結果.

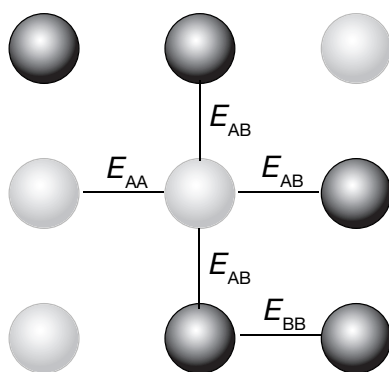


図 8: AB 合金の 2 次元格子モデルにおける最近接相互作用 E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} .

7(c) のように $\Omega \gg 0$ では $E_{AB} \gg \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$ であるので, A, B それぞれ同種原子同士が寄り集まり, 異種原子同士が分離する傾向を示す. このような傾向を示す 2 元系を 2 相分離系という.

温度が高い場合は AB 原子に上述のような傾向は見られず, いずれの場合も原子がランダムにサイトを占め, 初期状態とよく似た配置を示す.

4.4. 平衡モンテカルロシミュレーションの原理

では, 非対称なサンプリングによってどのようにして正準集団の平均が得られるのかを見よう [5].

4.4.1. Markov 過程と遷移確率

平衡モンテカルロ法は状態の生成にマルコフ過程 (Markov process) を使う. これはひとつの状態 μ から, 新しい状態 ν を生成するルールを定めている. μ から ν へ移る確率を遷移確率 (transition probability) と呼び, Markov 過程においてはすべての遷移確率が現在の状態 μ, ν だけで決まり, それ以前に系がどんな状態を経てきたかにはよらない. 遷移確率 $P(\mu \rightarrow \nu)$ は次の総和則 (sum rule) を満たさなければならない.

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (48)$$

なぜなら、Markov 過程は μ という状態が与えられたら、必ず何らかの状態 ν を生成しなければならぬからである。

モンテカルロシミュレーションにおいては、Markov 過程を繰り返し適用し、状態の **Markov の連鎖 (Markov chain)** を生成する。例えば、 μ という状態から始めて、次の状態 ν をつくり、それをまた Markov 過程に食わせて次の状態を作るという操作を繰り返す。この Markov 過程は、どのような初期状態から始めても最終的な分布状態が正準集団になるように選ぶ必要がある。これを実現するためには、Markov 過程にさらに2つの条件、”エルゴード性”と”詳細釣り合いの条件”，を課す必要がある。

4.4.2. エルゴード性

エルゴード性 (ergodicity) 条件とは、十分に長いあいだ Markov 過程を続ければ、系のすべての状態に他の状態からたどり着くことが可能でなければならないという要件である。エルゴード性条件から、直接に一度の遷移でたどり着くことを意味する、Markov 過程の遷移確率のいくつかは0でも構わないことが分かる。ただし、どのような2つの状態を取り出しても、遷移過程を何度か繰り返せばその2状態を結ぶ確率が有限の値をとる行き方が少なくともひとつは存在する必要がある。このような条件を満たせば、Markov 過程は平衡状態に落ち着くことが保証されている。この定理の証明は Karlin[6] を参照されたい。

4.4.3. 詳細釣り合いの条件

Markov 過程へ課すもう一つの制約は、Markov の連鎖で生成する分布が平衡状態において正準分布であることを保証するためである。これは平衡状態がいったいどのような状態であるかを記述することから導くことができる。平衡状態においてはいかなる状態 μ に対しても、そこから他へ移る確率と、他からそこへ移る確率とが等しいことが必要である。これを状態 μ をとる確率を p_μ 、状態 ν をとる確率を p_ν として表現すると

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (49)$$

となる。これはまた、総和則 (48) 式を使えば

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (50)$$

と簡単に書くこともできる。これを実現するにはそれぞれの遷移確率すべてが

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu) \quad (51)$$

という条件が成り立てばよい。これが**詳細釣り合いの条件 (condition of detailed balance)** と呼ばれる所以は、粒子のミクロな動きによる状態 μ から ν への遷移の起こる頻度が、逆の ν から μ への頻度と等しいためである。

こうして得られた Markov 連鎖の平衡状態が正準分布をとるようにするには、それぞれの状態の存在確率 p_{μ} と p_{ν} の比が正しく \exp に比例するようにすればよい。すなわち

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_{\nu}}{p_{\mu}} = \exp\left(-\frac{E_{\nu} - E_{\mu}}{k_B T}\right) \quad (52)$$

である。この条件と総和則 (48) 式とが遷移確率 $P(\nu \rightarrow \mu)$ に課すべき制約である。図9(a)のように2つの状態 μ, ν で $E_\nu > E_\mu$ であると考えよう。 $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ ととるとこの値は正となり、状態 ν から μ へは確率1で系を遷移させる。逆に μ から ν へは確率 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ で遷移させれば良いことが分かる。言葉を換えれば、エネルギーを下げる遷移はすべて認め、エネルギーを上げる遷移は確率 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ で認めればよい。遷移の採択率 (acceptance ratio) を図9(b)に示している。さきに述べたモンテカルロのサンプリングのアルゴリズムは、この結果に基づいている。この原理によって、正準分布で表された熱平衡状態を実現することが保証されるのである。

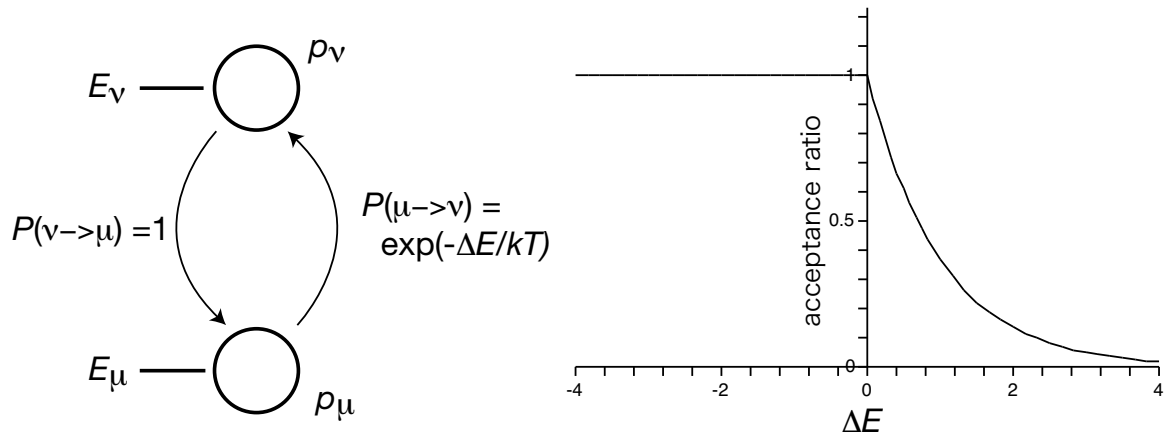


図 9: 状態の遷移を示す模式図。2つの状態 μ, ν で $E_\nu > E_\mu$ と仮定している。(b) は遷移の採択率 (acceptance ratio) を示している。

参考文献

- [1] 西谷滋人, 「固体物理の基礎 - 材料がわかる量子力学と熱統計力学」 (森北出版, 2006).
- [2] 金子真隆, グラフィックスと証明スキームの発達, RIMS 研究集会「数学ソフトウェアと教育」(京都大学, 2011.8.24)にて.
- [3] 和達三樹, 十河 清, 出口哲生, ゼロからの熱力学と統計力学, (岩波書店, 2005), p.112.
- [4] N. A. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys., 21(1953), 1087.
- [5] 上田顕, コンピュータシミュレーション (-マクロな系の中の原子運動-), (1990 朝倉書店), p.90
- [6] S. Karlin, A First Course in Stochastic Processes(Academic Press, 1966), 訳: 佐藤健一, 佐藤由身子: 確率過程講義 (産業図書, 1974).